

Д. А. ПЕТРОВ, Л. М. КЕФЕЛИ и С. Л. ЛЕЛЬЧУК

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕДНОГО СКЕЛЕТНОГО
КАТАЛИЗАТОРА

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 27 I 1947)

Приготовление скелетных катализаторов известно еще с 1924 г., когда Реней предложил новый метод приготовления активных форм никеля, кобальта, железа и меди сплавлением этих металлов с алюминием и кремнием и последующим удалением последних щелочью.

Структура скелетных катализаторов до последнего времени не была исследована подробно. Дюпон и Пиганьоль⁽¹⁾, исследуя рентгенографически никелевый катализатор Ренея, определили только, что величина частиц его равна 40—80 Å. Фишер и Мейер⁽²⁾ объясняют особую каталитическую активность никелевого скелетного катализатора неполным насыщением валентностей у атомов Ni при удалении атомов алюминия из исходного сплава (Ni₂Al₃). Реней⁽³⁾, автор никелевого скелетного катализатора, полагает, что после удаления атомов алюминия из соединения Ni₂Al₃ образование никелевой решетки невозможно. Тейлор и Вейс⁽⁴⁾, выщелачивая алюминий из соединения Ni₂Al₃, установили, что при удалении почти всего алюминия атомы никеля образуют кубическую гранецентрированную решетку.

Целью настоящей работы было исследование структуры катализатора, получающегося при выщелачивании сплава состава CuAl₂, являющегося основой катализаторов, применяемых для синтеза сложных эфиров непосредственно из спиртов.

Структура CuAl₂ была исследована Джете, Фрагменом и Вестгреном⁽⁵⁾. По их данным, CuAl₂ кристаллизуется в тетрагональной решетке; элементарная ячейка состоит из 4 молекул CuAl₂. Параметры решетки: $a = 6,04 \text{ \AA}$, $c = 4,86 \text{ \AA}$.

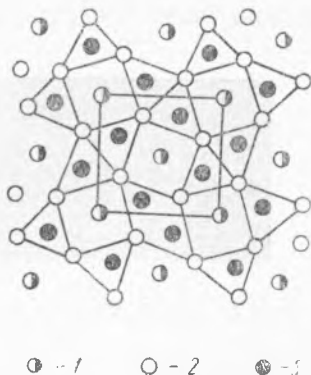


Рис. 1. CuAl₂, проекция на плоскость 001. 1 — атомы меди, 2 — атомы алюминия первого слоя, 3 — атомы алюминия второго слоя

Координаты атомов

Cu: 0, 0, 0; 0, 0, $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, 0.
Al: u , $u + \frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$; $\frac{1}{2} - u$, u , $\frac{1}{4}$; u , $\frac{1}{2} - u$, $\frac{1}{4}$; $u + \frac{1}{2}$, u , $\frac{1}{4}$; $u + \frac{1}{2}$, u , $\frac{3}{4}$;
 u , $\frac{1}{2} - u$, $\frac{3}{4}$; $\frac{1}{2} - u$, u , $\frac{3}{4}$; u , $u + \frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$, где $u = 0,158$.

Как видно из рис. 1 (проекция на плоскость 001), атомы алюминия располагаются в двух плоскостях, расстояние между которыми составляет 2,70 Å. Расстояние между атомами алюминия в одной плоскости равно 3,218 Å.

Атомы меди располагаются в углах $(0, 0, 0)$ куба, в центре куба $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, на верхней и нижней гранях $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ и на боковых ребрах $(0, 0, \frac{1}{2})$.

Изучение структуры нами производилось на монокристалле.

Для получения монокристаллов CuAl_2 нами был приготовлен сплав, отвечающий этому составу, т. е. Al 45,9%, Cu 54,1%, в графитовом тигле в тигельной печи. Вначале был расплавлен алюминий, а затем в расплав добавлялась медь. Образующаяся при застывании сплава



Рис. 2. Рентгенограмма вращения монокристалла CuAl_2 по оси четвертого порядка, $\lambda \text{ Cu}$

окисная пленка снималась, иначе это нарушало получение хороших монокристаллов. Когда сплав почти застывал, остаток расплава выливался. При этом из образовавшегося кристаллического агрегата можно было извлечь монокристаллы в виде иголок.

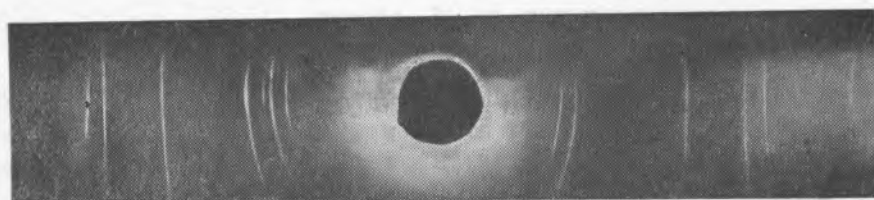


Рис. 3. Рентгенограмма вращения выщелоченного монокристалла CuAl_2 , $\lambda \text{ Fe}$

Монокристалл был снят в камере вращения по двум осям симметрии — второго и четвертого порядков (рис. 2). Рассчитанные из рентгенограммы параметры решетки a и c совпадают с данными Джете, Фрагмена и Вестгрена.

Выщелачивание монокристалла CuAl_2 проводилось на специально сконструированной гониометрической головке, чтобы не нарушать юстировки кристалла. Выщелачивание проводилось в 5% спиртовом растворе щелочи (NaOH), чтобы предотвратить возможный в водном растворе процесс гидролиза и выпадение гидрата окиси алюминия. В спиртовом растворе вероятность окисления выщелоченного продукта также была меньше.

Выщелачивание кристалла велось в течение 5—6 суток (до прекращения выделения водорода), вначале на холоду, а затем при слабом нагревании. Объем кристаллика при выщелачивании не изменился. Выщелоченный кристалл промывался несколько раз спиртом, и затем была снова снята его рентгенограмма вращения.

Опыт был повторен с другими монокристаллами. Во всех случаях рентгенограмма выщелоченного кристалла совсем не походила на рентгенограмму этого кристаллика до выщелачивания; она уже не была рентгенограммой вращения монокристалла, а представляла типичную дебаграмму (рис. 3).

Дополнительно нами была снята рентгенограмма без вращения. И в этом случае получилась сплошные тонкие линии, которые обычно получаются при съемке поликристаллического вещества с величиной частиц около 10^{-5} — 10^{-6} см. Для более точного расчета был снят выщелоченный монокристалл в дебаевской камере. Расчет этой рентгенограммы приведен в табл. 1.

Далее была снята рентгенограмма меди на медном аноде (рис. 4), расчет которой приведен в табл. 2.

Сравнение рентгенограммы, полученной при съемке выщелоченного монокристалла CuAl_2 в камере вращения, с рентгенограммой меди показывает, что первые пять линий меди присутствуют также и на рентгенограмме выщелоченного кристалла CuAl_2 , т. е. при удалении

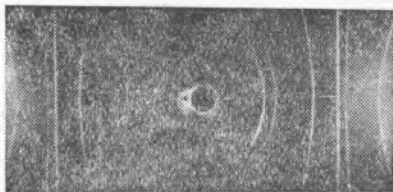


Рис. 4. Рентгенограмма меди, λCu

Таблица 1
Расчет рентгенограммы выщелоченного CuAl_2

ϑ	$\sin^2\vartheta, \lambda\text{Fe}$	$\sin^2\vartheta, \lambda\text{Cu}$	hkl
21° 31'	0,1375	0,0850	β от 2
23 38	0,1607	0,1016	Линия CuAl_2
24 45	0,1752	0,1108	211
27 53	0,2187	0,1393	β от 4
29 36	0,2439	0,1543	Линия Cu 111
33 08	0,2988	0,1889	β от 6
40 42	0,4252	0,2689	Линия Cu 200
49 48	0,5834	0,3689	Линия CuAl_2 312
52 49	0,6348	0,4015	Линия Cu 220
63 26	0,8000	0,5059	β от 10
68 29	0,8655	0,5473	Cu 311
			Cu 222

Таблица 2
Расчет рентгенограммы меди

hkl	$h^2+k^2+l^2$	$\sin^2\vartheta$	ϑ
111	3	0,1374	21° 45' 27''
200	4	0,1832	25 20 32
220	7	0,3664	37 14 56
311	11	0,5038	45 13 0,5
222	12	0,5496	47 07 40
400	16	0,7328	58 52 33

алюминия из CuAl_2 остающиеся атомы меди перегруппировываются в свою собственную гранцентрированную кубическую решетку.

Вторая и седьмая линии, имеющиеся на рентгенограмме выщелоченного CuAl_2 , на рентгенограмме меди отсутствуют. При сравнении $\sin^2\vartheta$

этих линий с $\sin^2 \theta$, рассчитанными для исходного невыщелоченного кристалла CuAl_2 , можно видеть, что эти линии относятся к CuAl_2 , что указывает на неполноту удаления алюминия из CuAl_2 при выщелачивании в отдельных участках.

В результате проведенного исследования установлено, что:

1. При выщелачивании CuAl_2 происходит распад монокристалла на множество медных кристалликов, образующих скелет пористой структуры катализатора.

2. Величина кристалликов меди, образующих структуру катализатора, оценивается величиной порядка 100—1000 Å.

Поступило
27 I 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹G. Dupont et P. Piganiol, Bull. Soc. Chim., 6, 322 (1939). ²F. Fischer u. K. Meyer, Ber., 67, 253 (1934). ³R. Paul, Bull. Soc. Chim., 7, 296 (1940). ⁴A. Taylor and J. Weiss, Nature, 141, 3580 (1938). ⁵E. Jette, G. Phragmen and A. Westgren, J. Inst. of Metals, 31, 193 (1924).